Untersuchung

von

Oximstickstoffäthern

und deren Umlagerung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt

von

Bernhard Goetze
aus Braunschweig.

Erlangen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.
1894.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Promotions-Prüfung am 20. Dezember 1893.

Seinem Bruder

dem

Gymnasial-Oberlehrer Wilh. Götze

zu Braunschweig

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0178

E. Beckmann hat vor längerer Zeit gelegentlich der Untersuchung von Isonitrosoverbindungen gefunden [1]), dass dieselben grosse Neigung zu Umlagerungen zeigen.

So war bei der Behandlung von Benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid nicht, wie zu erwarten war, das Chlorid im Sinne folgender Gleichung entstanden

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = NOH + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = NCl + POCl_3 + HCl$$

sondern es zeigte sich, dass eine Umlagerung in Benzanilidimidchlorid stattgefunden hatte:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!\rangle C = NC_6H_5.$$

Dieses zerfiel beim Behandeln mit Wasser und Alkohol in Salzsäure und Benzanilid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!\rangle C = NC_6H_5 + H_2O = C_6H_5 - CO - NHC_6H_5 + HCl$$

welches letzteres mit dem aus Anilin und Benzoylchlorid dargestellten Benzanilid identisch war.

Das Typische dieser Reaktion besteht darin, dass ein an das Kohlenstoffatom gebundenes Alkyl gegen das Hydroxyl der Oximidogruppe ausgetauscht wird. Gleich wie Phosphorpentachlorid wirkten auch Phosphoroxychlorid, Schwefelsäure, denen sich später noch andere Verbindungen anreihten.

Bei den den Ketoximen entsprechenden Aldoximen, welche sich dadurch unterscheiden, dass ein Alkoholradikal durch ein labiles H-Atom ersetzt ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\rangle C = N.OH \qquad \Big| \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!\rangle C = N.OH$$

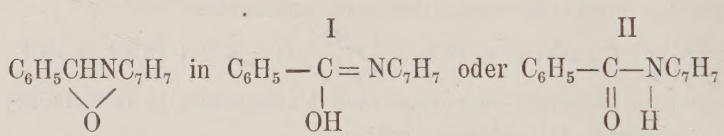
findet insofern im Verlaufe der Reaktion eine Abweichung statt, als das typische labile H-Atom nicht gegen das

1) Ber. 19, 988.

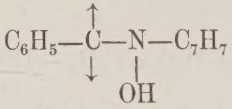
Hydroxyl am N-Atom ausgetauscht wird, sondern mit diesem zusammen als Wasser austritt.

Stellt man jedoch aus den Aldehyden mit Hülfe von Hydroxylamin, in welchem am N-Atom eine Substitution vorgenommen ist, die sogenannten Aldoxime dar, so ist damit dem typischen Aldehydwasserstoff die Möglichkeit genommen, mit dem Hydroxyl als Wasser auszutreten, und es findet eine normale Umlagerung statt.

So geht zum Beispiel[1]) Stickstoffbenzylbenzaldoxim unter der Einwirkung umlagernder Agentien über in Benzylbenzamid gemäss der Gleichung:



An eben derselben Stelle ist nachgewiesen, dass die Verbindung I nicht schon im Benzylstickstoffäther vorliegt, die Frage jedoch, ob nicht eine Verbindung von der Formel



vorhanden ist, ist noch offen gelassen.

Angestellte Versuche nach Angaben von Japp und Klingemann[2]), in den Stickstoffäther Alkyle einzuführen, waren bisher ohne Erfolg. Bei den dabei auftretenden Umlagerungen fanden eigentümlicher Weise die Umlagerungen des nach der bisherigen Annahme das Hydroxyl nicht enthaltenden Stickstoffäthers ausschliesslich durch solche Reagentien statt, welche sonst als Nachweis von Hydroxylgruppen Verwendung finden, so durch Benzoesäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Benzoyl-Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, während andere aus den Anhydriden resp. Chloriden sich ableitende Säuren, soweit sie bis jetzt

1) Ber. 23, 3331.

2) Ann. d. Ch. 247, 201.

untersucht sind, wie Salzsäure, Essigsäure, Benzoësäure, ohne Wirkung blieben.

Ausserdem war in dem schon erwähnten Falle der Umlagerung von Stickstoffbenzylbenzaldoxim in Benzylbenzamid zuerst von E. Beckmann gefunden[1]), dass bereits sehr geringe Mengen von umlagernden Agentien genügen, um grosse Mengen der Oximverbindungen umzulagern.

Der Verlauf der Reaktion stellte sich als ein solcher dar, dass auf eine katalytische Wirkung geschlossen werden musste.

Genaue Kenntnis der Vorgänge, welche sich bei den Umlagerungen vollziehen, ist um so wichtiger, als die Umlagerungsreaktion benutzt ist, um Entscheidungen über die räumliche Lagerung der Atome resp. Atomgruppen in den Oximidoverbindungen festzustellen[2]).

Zu diesem Zwecke lag es nahe, ausser dem schon genannten Benzylstickstoffäther auch bei anderen Stickstoffaldoximen Untersuchungen anzustellen, namentlich in der Hinsicht, ob es nicht möglich sei, Derivate des Stickstoffäthers als Zwischenprodukte darzustellen.

Von dem Benzylstickstoffäther ausgehend, sollten nun andere Verbindungen, die in der Zusammensetzung mehr oder weniger abwichen, zur Untersuchung herangezogen werden, um festzustellen, welchen Einfluss die Verschiedenheit in der Zusammensetzung auf den Eintritt und den Verlauf der Reaktion ausübte.

Es wurde zur Darstellung von Stickstoffaldoximen die Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf verschiedene Aldehyde untersucht.

Um β-Benzylhydroxylamin auf die verschiedenen Aldehyde einwirken zu lassen, wurde im Allgemeinen derselbe Weg eingeschlagen.

Der leichten Zersetzlichkeit des reinen β-Benzylhydroxylamins wegen wurde in jedem einzelnen Falle aus dem

---

1) Ber. 26, 2272.

2) Hautzsch 23. 3322, 2325 u. a. O.

Chlorhydrate desselben durch Natriumbikarbonat bei Gegenwart von wenigen Tropfen Wasser und genügender Menge Aether durch Abspaltung von Salzsäure der reine Körper in ätherischer Lösung dargestellt. Dann wurde unter der Vermutung, dass β-Benzylhydroxylamin und die Aldehyde in molekularen Mengen auf einander einwirken, zu der vorher mit Natriumsulfat entwässerten ätherischen Lösung des β-Benzylhydroxylamins etwas mehr als die berechnete molekulare Menge des Aldehydes zugesetzt. Zu grosser Ueberschuss des Aldehydes beeinträchtigt das Krystallisieren der entstehenden Körper. Meist schon nach wenigen Augenblicken fallen die meisten Körper aus der ätherischen Lösung fast vollständig aus, da sie in kaltem Aether nur sehr wenig löslich sind. War dies nicht der Fall, so wurde beim Verjagen des Aethers gewöhnlich Wärme vermieden, da in einigen Fällen ölige Produkte entstanden waren. Bei der Aufbewahrung der Körper über Schwefelsäure, auch Phosphorsäureanhydrid wurden bei manchen Körpern Zersetzungen beobachtet, Calciumchlorid scheint keinen Einfluss zu haben. Die meisten Körper halten sich auch unverändert an der Luft.

I.

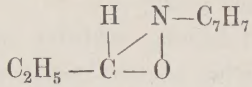
Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf **Propylaldehyd.**

Die Einwirkung wurde in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt. Der aus der ätherischen Lösung auskrystallisierende Körper wurde aus heissem Aether umkrystallisiert und als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten vom Sm.-P. 106°. Dasselbe war schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich.

Die Annahme, dass β-Benzylhydroxylamin und Propylaldehyd molekular unter Wasserabspaltung auf einander einwirken, wurde durch die Analyse bestätigt gefunden.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$		Gefunden	
C	73,62	I 73,73	II 73,87
H	7,97	I 8,04	II 8,08
N	8,59	8,70	

Der entstandene Körper hat vermutlich die Konstitution



und ist anzusehen als β-Benzylpropylaldoxim.

II.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Formaldehyd.

Art der Einwirkung wie zuvor.

Der erhaltene Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bestand in kleinen harten Krystallen vom Sm.-P. 116°.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers liess darauf schliessen, dass bei der Bestimmung eine Polymerisation stattgefunden hatte zu 3 Molekülen.

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,170	0,428	425
II	0,213	0,5285	419
III	—	—	—

Mol.-Gew.-Best. in Eisessig (19 gr) nach d. Gefriermethode:

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,15	0,0945	126
II	0,333	0,1995	123
III	0,61	0,385	129

Der Körper hat die Molekularformel $C_8H_9N = 119$, und ist anzusehen als β-Benzylformaldoxim.

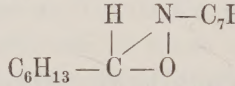
III.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Oenantol.

Die beiden Körper wurden auf die vorher beschriebene Art auf einander einwirken gelassen.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich stark glänzende krystallinische Blättchen ab, welche sich fettig anfühlten. Sm.-P. 85°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, nur sehr wenig in siedendem Wasser.

Dem Körper ist die folgende Konstitution zuzuschreiben:



$= C_{14}H_{21}ON$

und ist als β-Benzyloenantaldoxim zu betrachten.

Analyse

	Berechnet	Gefunden	
C	76,71	I 76,84	II 76,53
H	9,59	I 9,54	II 9,64
N	6,39	6,50	

0,3074 gr Substanz gaben bei 738 mm und 20° 18 cbcm feuchtes Stickstoffgas.

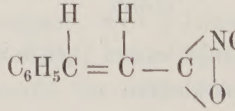
IV.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Zimmtaldehyd.

Darstellungsweise wie zuvor.

Der Körper besteht aus schwach gelblichen stark glänzenden krystallinischen Schuppen, welche leicht in Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in siedendem Wasser löslich sind. Sm.-P. 132°. Anzusehen ist der Körper als β-Benzylzimmtaldoxim.

Die Konstitution ist vermutlich



$= C_{16}H_{15}ON.$

Analyse

	Berechnet	Gefunden	
C	81,01	I 81,37	II 81,11
H	6,33	I 6,33	II 6,41
N	5,90	6,07	

V.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf **Metanitrobenzaldehyd.**

Es wurde wie angegeben das freie β-Benzylhydroxylamin in ätherischer Lösung mit der berechneten molekularen Menge Metanitrobenzaldehyd, gelöst in Alkohol, versetzt und das Flüssigkeitsgemisch verdampft. Die zurückbleibende, amorphe weisslichgelbe Masse, in welcher noch Metanitrobenzaldehyd vorhanden war, wurde in heissem Alkohol gelöst. Aus diesem krystallisieren beim Erkalten zitronengelbe Blättchen vom Sm.-P. 147°. Der erhaltene Körper ist β-Benzylmetanitrobenzaldoxim von der Formel

$$C_6H_4NO_2 - CH(O) - N - C_7H_7 = C_{14}H_{12}O_3N_2$$

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	65,62	65,61
H	4,68	4,91
N	10,93	10,81

0,2975 gr Substanz gaben bei 756 mm und 18° 28 cbcm feuchtes Stickstoffgas.

Bei der Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Acetaldehyd ergab sich ein dickflüssiges, gelbes Oel, aus welchem bislang kein krystallisierter Körper erhalten werden konnte. In Aether gelöst, wurde das Oel mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Es trat anfangs ein weisser Niederschlag auf, welcher aber rasch wieder verschwand; es fand darauf eine gelbe, ölartige Abscheidung statt. Diese wurde mit Natriumkarbonatlösung behandelt und mit Aether aus-

gezogen. Der Aether lieferte nach dem Verdampfen wiederum in einem Falle ein gelbes Oel, in einem anderen eine festere schmierige Masse.

Es wurde ferner die Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Rechts-Menthon probeweise untersucht. Das Produkt besteht in schön ausgebildeten farblosen Krystallnadeln von schwachem Menthongeruch. Sie sind leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 54°. Beim Stehen an der Luft trat ein Verwittern der Krystalle ein.

Um β-Benzylhydroxylamin auf Kampher einwirken zu lassen, wurden molekulare Mengen in ätherischer Lösung zusammengebracht. Um den entstandenen Körper von etwaigem Kampherüberschuss zu trennen, wurde in die ätherische Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es entstand ein Niederschlag vom Sm.-P. 110°. Aus der abfiltrierten ätherischen Lösung wurde beim Abdunsten in reichlicher Menge ein Körper erhalten, der sich als unveränderter Kampher erwies. Der durch Salzsäure bewirkte Niederschlag war identisch mit dem Chlorhydrate des β-Benzylhydroxylamins. Es war demnach auf die angegebene Weise eine Einwirkung beider Körper auf einander nicht eingetreten.

Bei den Umlagerungsversuchen stellten sich bei den Aldoximen der Fettaldehyde Schwierigkeiten ein, die einstweilen noch nicht beseitigt werden konnten, es wurde daher von den dargestellten Aldoximen zunächst das Metanitrobenzylbenzaldoxim gewählt, welches im Benzolkern mit einer negativen Gruppe behaftet ist und fernerhin das Stickstoffbenzylzimmtaldoxim, in welchem sich eine ungesättigte Kohlenstoffkette befindet.

Einstweilen musste in Bezug auf die Aldoxime der Fettaldehyde der Nachweis genügen, dass aus β-Benzylhydroxylamin und den Aldehyden der Fettreihe ein Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen gewonnen werden kann.

Umlagerungsversuche des Stickstoffbenzylzimmtaldoxims.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Es wurde 0,5 gr Stickstoffbenzylzimmtaldoxims unter Erwärmen in 10 gr wasserfreiem Benzol gelöst und nach dem Erkalten 4 Tropfen Benzoylchlorid (= 0,145 gr = $^1/_2$ Molekül) hinzugefügt.

Bei frisch destilliertem Benzoylchlorid trat nun im Augenblick des Hinzufügens eine geringe, dann wieder verschwindende Trübung ein; später, nach einigen Stunden krystallisierte ein Körper aus, welcher das Chlorhydrat des Stickstoffäthers darstellte. Sm.-P. 143°. Dasselbe ist leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich. Erkannt wurde es als solches durch Identifizierung mit dem Körper, welcher entstand, wenn in die ätherische Lösung von Stickstoffbenzylzimmtaldoxim trockne gasförmige Salzsäure geleitet wird. Es findet eine Abscheidung statt ebenfalls vom Sm.-P. 143°, welche nichts anderes sein kann als das Chlorhydrat des Stickstoffäthers. Zusammengemischt mit dem erst erhaltenen blieb der Schmelzpunkt derselbe. Beim Behandeln des Körpers mit Natriumkarbonatlösung wurde in beiden Fällen der ursprüngliche Stickstoffäther wiedergewonnen.

Analyse des Chlorhydrates:

0,245 gr Substanz gaben 0,129 AgCl = 0,032 Cl. = 13,06 %.
Berechnet: 12,98 %.

Wendet man nicht frisch destilliertes Benzoylchlorid an, so findet bei Wiederholung des Versuches unter gleichen Bedingungen sofort beim Zufügen eine Trübung resp. Fällung

statt, welche nicht wieder in Lösung geht. Diese Fällung besteht ebenfalls aus dem Chlorhydrate des Stickstoffäthers.

Man könnte vermuten, es sei zunächst Benzoyl unter Salzsäureabspaltung in den Stickstoffäther eingetreten und dadurch das Chlorhydrat gebildet, doch ist es wahrscheinlicher, die Bildung desselben auf einen geringen Salzsäuregehalt des Benzoylchlorids zurückzuführen, da unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von frisch destilliertem Benzoylchlorid die Bildung des Chlorhydrates nur langsam und nur in sehr geringer Menge auftritt. Dass dieselbe nicht ganz zu vermeiden ist, hat wohl seinen Grund in der Schwierigkeit, geringe Feuchtigkeitsspuren sowohl aus der Luft, als auch im Benzol absolut fern zu halten, wodurch dann eine wenn auch nur geringe Zersetzung des Benzoylchlorids unter Bildung von Salzsäure hervorgerufen wird.

Nach einigen Stunden wurde das Chlorhydrat abfiltriert und das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb ein Rückstand, welcher zunächst auf Thon mit Aether gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bestand aus kleinen harten Krystallen vom Sm.-P. 96°.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, verflüchtigt er sich in weissen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens zu einer hellgelben Flüssigkeit wieder verdichten.

Der Körper wurde mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung übergossen und es machte sich beim Zusatz von Wasser deutlich der Geruch nach Benzoësäureestern bemerkbar. In die mit Wasser verdünnte Lösung wurde trocknes Kohlensäuregas eingeleitet und darauf mit Aether extrahiert. Die wässerige Lösung wurde dann mit Salzsäure versetzt und darauf mit Aether ausgezogen. Der beim Verdunsten desselben hinterbleibende Rückstand wurde in konzentrierter Natriumkarbonatlösung gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich Benzoësäure aus, welche als solche durch Sublimation und Schmelzpunktbestimmung erkannt wurde. Es folgte daraus, dass im Körper vom Sm.-P. 96° eine Benzoylverbindung vorlag.

Der erstere Aetherauszug nach Einleiten von Kohlen-

säure lieferte nach dem Verdunsten einen Rückstand vom Sm.-P. 105/6°. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verdichten sich die Dämpfe wieder an den kälteren Stellen mit grüner Farbe. Es ist dieser Körper identisch mit dem von E. Beckmann[1]) beschriebenen Körper vom Sm.-P. 106°.

Aus der Analyse ging hervor, dass der Körper vom Sm.-P. 96° Dibenzoylbenzylhydroxylamin war von der Formel

$$C_6H_5CO—N(—O—COC_6H_5)—CH_2C_6H_5 = C_{21}H_{17}O_3N.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	76,13	76,22	
H	5,13	I 5,26	II 5,09
N	4,23	4,35	

0,4475 gr Substanz gaben bei 738 mm und 22° 17,8 cbcm Stickstoffgas.

Es muss bei diesem Körper als bemerkenswert hervorgehoben werden, dass derselbe bei aller Vorsicht, Feuchtigkeit abzuhalten, dennoch entstand, während derselbe von E. Beckmann[2]) gerade im analogen Falle bei Feuchtigkeitszutritt erhalten wurde.

Es wurde nun 0,5 gr Stickstoffäther unter Erwärmen in 10 gr wasserfreiem Benzol gelöst und der heissen Lösung 4 Tropfen Benzoylchlorid (= 0,145 gr = $^1/_2$ Molekül) hinzugefügt und solange weiter zum Sieden erhitzt, als noch sich bildende Salzsäuredämpfe entwichen; darauf wurde das Benzol auf dem Wasserbade verjagt. Es wurde hierbei deutlich der Geruch nach noch vorhandenem Benzoylchlorid wahrgenommen.

Demnach war, trotzdem nur ein halbes Molekül Benzoylchlorid auf ein Molekül Stickstoffäther in Anwendung genommen war, einerseits noch Benzoylchlorid übrig geblieben, andrerseits dennoch, wie noch gezeigt werden wird, die ganze Menge des Stickstoffäthers umgelagert. Weitere Versuche

---

1) Ber. 26, 2283.
2) Ber. 26, 2283.

ergaben, dass selbst noch $^1/_{10}$ Molekül Benzoylchlorid — auf 0,5 gr Stickstoffäther 1 Tropfen = 0,029 gr Benzoylchlorid — genügte, um die ganze Menge vollständig umzulagern. Auch hier wurde beim Eindampfen des Benzols der Geruch nach Benzoylchlorid noch wahrgenommen. Wesentlich hierbei ist, dass die reagierenden Körper rein und trocken sind. Geringere Mengen lagerten nur unvollständig um, es entstand ein Gemisch von unverändertem Stickstoffäther und umgelagerten Körper. Zu ersehen war dies beim Krystallisieren der Körper nach einander aus der Benzollösung beim Eindunsten.

Der nach dem Verjagen des Benzols hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bestand aus langen, derben, weissen Krystallen vom Sm.-P. 110°. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verflüchtigte sich der Körper in weissen Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens wieder zu einer gelben Flüssigkeit verdichteten. Der Körper ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether. Anzusehen ist derselbe als Umlagerungsprodukt des Stickstoffäthers, als Benzylzimmtamid von der Formel

$$C_6H_5-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-CO-\overset{H}{\underset{|}{N}}C_7H_7 = C_{16}H_{15}ON.$$

Das Molekulargewicht des Körpers in Benzol und Aceton, nach der Siedemethode bestimmt, ergab folgende Resultate:

Benzol 17,2 gr.

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,144	0,271	292
II	0,329	0,6425	303
III	0,429	0,88	301

Aceton 20 gr.

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,126	0,37	245
II	0,203	0,618	254
III	0,316	0,964	254

Benzylzimmtamid = 237.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

	Berechnet	Gefunden
C	81,01	81,16
H	6,33	6,34
N	5,90	5,80.

0,34 Substanz gaben bei 739 mm und 20° 18,2 cbcm feuchtes Stickstoffgas.

Derselbe Körper ebenso wie das Chlorhydrat des Stickstoffäthers wurden synthetisch dargestellt aus Zimmtsäurechlorid und Benzylamin. Bringt man beide zusammen, wobei es zweckmässig ist, das Benzylamin in Aether zu lösen, um die heftige Einwirkung zu mildern und dann der Lösung von Zimmtsäurechlorid hinzuzufügen, so scheidet sich zunächst das in Aether unlösliche Chlorhydrat des Zimmtstickstoffäthers aus vom Sm.-P. 143°. Eine Mischung dieses Chlorhydrates mit dem bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Stickstoffäther erhaltenen hatte ebenfalls den Schmelzpunkt 143°, sie waren demnach identisch.

Aus der abfiltrierten Lösung wurde dann nach Eindunsten derselben das Benzylzimmtamid gewonnen vom Sm.-P. 110°. Dieser Körper war mit dem oben erhaltenen Körper vom Sm.-P. 110° identisch, was aus dem Zusammenschmelzen beider Körper hervorging.

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid.

Es wurde ein Gemisch von 2 gr Stickstoffäther und 4 gr Benzoesäureanhydrid in einem Reagenszylinder mit eingesenktem Thermometer vermittelst eines Paraffinbades langsam erhitzt unter Beobachtung der Temperaturen innen und aussen. Bei etwa 36° wurde das Gemisch mit gelber Farbe flüssig bei gleichbleibender Temperatur aussen und innen. Bei etwa 55° aussen stieg die Temperatur innen auf etwa 75°, indem sich zugleich die Flüssigkeit braunrot färbte. Nach Ausgleich der Temperaturen bei 80° wurde weiterhin nur ein gleiches Ansteigen innen und aussen beobachtet.

Das Schmelzungsprodukt wurde nach dem Erkalten in Aether gelöst und mit Natriumkarbonatlösung behandelt. Der mit geglühtem Natriumsulfat entwässerte Aether wurde darauf mit Petroläther versetzt; nach zwölf Stunden hatte sich ein weisser Krystallbrei ausgeschieden. Umkrystallisiert aus heissem Alkohol wurde ein in weissen, krystallinischen, derben Blättchen krystallisierender Körper vom Sm.-P. 113° erhalten.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt der Körper zu einer roten Flüssigkeit, deren Dämpfe sich an den kälteren Stellen wiederum zu einer blauen Flüssigkeit verdichten. Er ist leicht in heissem Alkohol, schwer in Aether löslich. Mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung behandelt, wurde in die mit Wasser verdünnte Lösung Kohlensäuregas geleitet, die Lösung mit Aether ausgezogen und der entwässerte Aether verdampft. Es blieb ein Rückstand vom Sm.-P. 70°, welcher im Schmelzröhrchen mit gelber Farbe zerfloss. In Aether gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt, wurde aus derselben ein Körper vom Sm.-P. 110° ausgeschieden, welcher durch Zusammenschmelzen mit Benzylzimmtamid als ebensolches indentifiziert wurde.

Der beim Behandeln des Körpers mit Natriumalkoholat nach Zusatz von Wasser entstehende Geruch nach Aethylbenzoat liess auf eine Benzoylverbindung schliessen. Durch die Bestimmung des Molekulargewichtes und die Analyse wurde bewiesen, dass der Körper als Benzoylbenzylzimmtamid anzusehen ist, von der Formel

$$C_{23}H_{19}O_2N.$$

Molek.-Gew.-Best. in Benzol (17 gr) nach d. Siedemethode:

	g	△	Molek.-Gew.	Berechnet
I	0,3835	0,175	344	
II	0,787	0,323	382	341
III	1,1255	0,493	358	

Analyse:

	Berechnet	Gefunden			
C	80,93	I	81,17	II	80,80
H	5,57	I	5,64	II	5,54

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Es wurde 1 gr Stickstoffäther unter Erwärmen in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst und nach Zufügen von 4 gr Essigsäureanhydrid einige Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurde ein in langen, dünnen Nadeln krystallisierter Körper vom Sm.-P. 90°. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verdichteten sich die Dämpfe an den kälteren Stellen zu einer purpurroten Flüssigkeit.

Derselbe Körper konnte erhalten werden, wenn die Lösung von 1 gr Stickstoffäther in 20 gr wasserfreiem Benzol nach dem Erkalten mit 4 gr Essigsäureanhydrid versetzt und unter Luftabschluss mehrere Tage stehen gelassen wurde. Wurde dann die Flüssigkeit im Vacuum oder bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, so hinterblieb in jedem Falle ein Körper, der aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln krystallisierte und sich mit dem in der Siedehitze erhaltenen durch Zusammenschmelzen als identisch erwies.

Wurde jedoch unter sonst gleichen Bedingungen in Bezug auf Konzentration der Lösung und Zufügen des Essigsäureanhydrids bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden oder noch früher die Lösung entweder auf dem Wasserbade, im Vacuum oder an der Luft freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, wobei es ohne Einfluss war, ob das Essigsäureanhydrid vorher mit Natriumkarbonatlösung entfernt war, so wurde stets ein Körper erhalten, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt als Umlagerungsprodukt, als Benzylzimmtamid vom Sm.-P. 110° erkannt wurde.

Das erhaltene Benzylzimmtamid blieb beim nachträglichen Kochen mit Essigsäureanhydrid ebenso wie beim längeren Stehenlassen mit demselben unverändert. Der Körper vom Sm.-P. 90° wurde in einem Reagenszylinder mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung übergossen. Nach Zusatz von etwas Wasser und nach gelindem Erwärmen liess sich deut-

lich der Geruch nach Essigäther wahrnehmen, ein Zeichen, dass eine Acetylverbindung vorlag.

Diese Vermutung wurde unterstützt durch die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse. Dem Körper ist die Molekularformel $C_{18}H_{17}O_2N$ zuzuschreiben und ist als Acetylbenzylzimmtamid anzusehen.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton (20 gr)

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,196	0,6645	282
II	0,333	1,1125	278

Acetylbenzylzimmtamid = 279.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	77,41	77,08	
H	6,09	I 6,29	II 6,21
N	5,01	4,95.	

0,3635 gr Substanz gaben bei 737 mm und 22° 16,4 cbcm feuchtes Stickstoffgas.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Wird der Zimmtstickstoffäther in Benzol gelöst und mit der mehrfachen molekularen Menge Acetylchlorid versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, so resultiert nach dem Verjagen der Flüssigkeit ein dunkelgelbes bis rotgelbes Oel, aus welchem ein fester Körper nicht isoliert werden konnte. Wurde dagegen 0,5 gr Stickstoffäther in 10 gr Benzol gelöst und fünf Tropfen Acetylchlorid (= 0,085 gr = $^1/_2$ Molekül) hinzugefügt und zehn Minuten gekocht, so wurde nach dem Verdampfen der Lösung ein Rückstand erhalten, welcher aus Alkohol umkrystallisiert das Umlagerungsprodukt lieferte. Derselbe Versuch mit einem Tropfen Acetylchlorid (= 0,016 gr = $^1/_{10}$ Molekül) wiederholt, führte ebenfalls zur völligen Umlagerung in Benzylzimmtamid.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 10 gr wasserfreiem Benzol unter Erwärmer gelöst und noch heiss mit 0,32 gr (= 15 Tropfen = $^1/_1$ Molekül) Phosphoroxychlorid versetzt und noch kurze Zeit erhitzt. Eingedampft blieb eine rotgelbe, schmierige Masse, aus welcher es auf keine Weise möglich war, einen festen Körper zu erhalten. Derselbe Versuch wurde wiederholt und die Lösung mit Natriumcarbonatlösung behandelt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdampfen der Benzol-Aetherlösung blieb ebenfalls eine schmierige Masse zurück.

Es wurde nun der Versuch mit einem viertel Molekül Phosphoroxychlorid — auf 0,5 gr Stickstoffäther 4 Tropfen = 0,08 gr — wiederholt. Aus dem Verdampfungsrückstande der Lösung wurde nach Umkrystallisieren aus Alkohol das Umlagerungsprodukt gewonnen, wobei es ohne Einfluss war, ob die Benzollösung vorher mit Natriumkarbonatlösung behandelt war oder nicht.

Dagegen wollte es nicht mehr gelingen, den Stickstoffäther mit $^1/_{10}$ Molekül Phosphoroxychlorid — 0,34 gr Stickstoffäther versetzt mit 0,022 gr Phosphoroxychlorid = 1 Tropfen — umzulagern, auch nach längerem Erhitzen der Benzollösung konnte dem Verdampfungsrückstande noch unveränderter Stickstoffäther entzogen werden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

0,5 gr Zimmtstickstoffäther wurden in 20 gr Benzol gelöst und allmählich 0,5 gr (= ca. $^1/_1$ Molekül) Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Nach dem Abdampfen wurde ein rotgelbes Oel erhalten, ein fester Körper konnte daraus nicht erhalten werden.

Es wurde nun, veranlasst durch die ähnlichen Verhältnisse bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid, ein gleicher Versuch mit nur einem Zehntel Molekül Phosphorpentachlorid angestellt. Ein Teil der Lö-

sung wurde zuvor mit Natriumkarbonatlösung behandelt, mit Aether ausgezogen und dann auf dem Wasserbade eingedampft, ein anderer direkt eingedampft. In beiden Fällen konnte aus dem etwas verschmiertem Rückstande Benzylzimmtamid entzogen werden.

Einwirkung von Salzsäure, Essigsäure, Essigsäure und Salzsäure, Beckmann's Mischung, Alkohol, Benzoësäure.

Salzsäuregas führt den in Benzol gelösten Stickstoffäther in das Chlorhydrat desselben über, eine Umlagerung findet selbst dann nicht statt, auch wenn während des Einleitens die Lösung im Sieden erhalten bleibt.

Wird der Stickstoffäther mit Benzoësäure in etwas mehr als molekularer Menge bis auf 200° erhitzt, so wird nach Behandlung mit Natriumkarbonatlösung und Ausziehen mit Aether aus letzterem nach Verdunsten der unveränderte Stickstoffäther wieder erhalten.

Ebenso bleibt Essigsäure resp. Eisessig ohne jede Wirkung auf den Stickstoffäther.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 2,5 gr mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig gelöst und im geschlossenen Rohre zwei Stunden im Dampfbade erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde auf dem Dampfbade eingedampft, es blieb ein zäher Rückstand, dem durch Behandeln mit Aether noch unveränderter Stickstoffäther entzogen werden konnte.

Derselbe Versuch wiederholt mit Beckmann's Mischung ergab ein in Alkohol und Aether lösliches, hellgelbes Oel, Petroläther bewirkte in der ätherischen Lösung keine Abscheidung.

Im geschlossenen Rohre vier Stunden im Wasserbade mit Alkohol zum Sieden erhitzt, erlitt der Stickstoffäther keine Veränderung.

Einwirkung von Benzoylchlorid bei Luftfeuchtigkeit.

Es wurden 0,5 gr Stickstoffäther unter Erwärmen in 20 gr Benzol gelöst und noch heiss mit Benzoylchlorid in molekularer Menge versetzt. Die Mischung wurde dann sofort in eine Krystallisationsschale ausgegossen. Es trat auch nach mehreren Stunden keine Trübung oder Fällung ein. Die Flüssigkeit wurde nun eingedampft und der Rückstand bestand in dem Umlagerungsprodukte des Stickstoffäthers. Der Versuch wurde nun wiederholt, aber das Benzoylchlorid in der Kälte zugesetzt. Es trat in diesem Falle sofort eine Trübung ein, welche bald zu einem Niederschlage wurde; die Lösung wurde ebenfalls in einer Schale der Wirkung der Luftfeuchtigkeit überlassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bestand in dem Chlorhydrate des Stickstoffäthers vom Sm.-P. 143°. Es wurde als solches identifiziert durch Zusammenschmelzen mit dem synthetisch gewonnenen. Ebenso wie dieses verdichteten sich im Schmelzröhrchen erhitzt die Dämpfe wieder zu einer braunroten Flüssigkeit. Mit Natriumkarbonatlösung behandelt, giebt es den Zimmtstickstoffäther.

Das Filtrat wurde mit Petroläther versetzt, es trat keine Abscheidung eines weiteren Chlorhydrates ein.

Einwirkung von Acetylchlorid bei Luftfeuchtigkeit.

Zu der Lösung von 0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr Benzol wurde noch heiss in molekularer Menge Acetylchlorid zugesetzt. Es wurde dabei beobachtet, dass die Lösung eine gelbere Farbe annahm.

Die Lösung wurde sofort in eine Schale ausgegossen und es trat eine nach und nach stärker werdende Trübung, resp. schliesslich Ausscheidung von öligen Tröpfchen am Boden der Schale ein. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand mit etwas Aether gerieben, es wurde dadurch die gesammte Abscheidung fest. Sie bestand in

dem Umlagerungsprodukte des Stickstoffäthers, ebenso wie der nach Verdampfen des Filtrates entstandene sehr geringe Rückstand.

Bei Wiederholung des Versuches mit Zufügung des Acetylchlorids in der Kälte entstand eine rasch vorübergehende Trübung, welche dann nach einiger Zeit wieder auftrat und zum Niederschlage wurde. Dieser bestand aus dem Chlorhydrate des Stickstoffäthers und wurde mit diesem durch Zusammenschmelzen wie durch Farbenreaktion identifiziert. Mit Natriumkarbonatlösung behandelt, gab er den Stickstoffäther zurück. Bei Anstellung eines ferneren Versuches bildete sich kein Niederschlag, sondern ölige Tröpfchen, welche beim Reiben fest wurden und ebenfalls aus dem Chlorhydrate bestanden. In dem fast nur spurenweis bleibenden Rückstande des Filtrates war ein Körper nicht nachzuweisen, es war der gesammte Stickstoffäther als Chlorhydrat ausgefallen.

Umlagerungsversuche des Stickstoffbenzylmetanitrobenzaldoxims.

Da sich bei den analogen Versuchen bei dem Stickstoffbenzylzimmtaldoxim gezeigt hatte, dass die Umlagerungserscheinungen katalytischer Natur waren, so wurde auch beim Stickstoffbenzylmetanitrobenzaldoxim versucht, genau die Grenze der Umlagerungsfähigkeit der umlagernden Agentien festzustellen.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Es wurde 0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst und noch heiss 5 Tropfen Benzoylchlorid (= 0,06 gr = $^1/_2$ Molekül) hinzugefügt und 15 Minuten lang weiter zum Sieden erhitzt; dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei trat deutlich der Geruch nach unverändertem Benzoylchlorid hervor, trotzdem nur ein halbes Molekül in Anwendung genommen war. Andrerseits zeigte es sich, dass trotzdem die ganze Menge des Stickstoffäthers umgelagert war. Der nach dem Verjagen des Benzols hinterbleibende Rückstand wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der erhaltene Körper bestand in feinen Krystallnadeln vom Sm.-P. 96°. Er ist anzusehen als Metanitrobenzylbenzamid von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CON{-}C_7H_7 \\ \quad | \\ \quad H \end{array} \quad = C_{14}H_{12}N_2O_3$$

und ist das Umlagerungsprodukt des Stickstoffäthers.

Analyse.

	Berechnet	Gefunden
C	65,62	65,94
H	4,68	4,67
N	10,93	11,26

0,273 gr Substanz gaben bei 753 mm und 19° 27 cbcm feuchtes Stickstoffgas.

Das Metanitrobenzylbenzamid und auch das später zu erwähnende Chlorhydrat des Stickstoffäthers können synthetisch dargestellt werden.

Aus Metanitrobenzoesäure wird zunächst mit Phosphorpentachlorid Metanitrobenzoylchlorid dargestellt. Versetzt man nun dieses mit Benzylamin in ätherischer Lösung, so entsteht ein Niederschlag von Metanitrobenzylbenzaldoximchlorhydrat gemischt mit Metanitrobenzylbenzaldoxim. Beide können auf Grund der Unlöslichkeit des Chlorhydrates in Aether getrennt werden. Das so erhaltene Metanitrobenzylbenzaldoxim vom Sm.-P. 96° ist mit dem oben erhaltenen Körper vom Sm.-P. 96° identisch, das Gemisch beider behält denselben Schmelzpunkt.

Es fiel jedoch auf, dass die Umlagerung bedeutend schwieriger vor sich zu gehen schien als beim Zimmtstickstoffäther, da ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch nur mit dem Unterschiede einer einmaligen Erhitzung zum Sieden zu einem Körper führte, welcher als Gemisch von umgelagerter und unveränderter Substanz anzusehen war. Auch darin bestand ein Unterschied gegenüber dem Zimmtstickstoffäther, dass beim Zufügen des Benzoylchlorids keine baldige Trübung durch Bildung von Chlorhydrat des Stickstoffäthers entstand; ferner darin, dass beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von einem Teile Stickstoffäther in 80 Teilen Benzol sich erst nach längerer Zeit zuerst sehr geringes Chlorhydrat, dann aber unveränderter Stickstoffäther sich abschied. Das Benzoylchlorid war bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt.

In Folge der sehr geringen Löslichkeit des Stickstoffäthers in Benzol und Aether war es unmöglich, analoge

Versuche wie beim Zimmtstickstoffäther in der Kälte auszuführen.

Um die Grenze der Umlagerungsfähigkeit des Benzoylchlorids festzustellen, wurden 0,4 gr Stickstoffäther in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst und noch heiss 2 Tropfen (= 0,06 gr = $^1/_4$ Molekül) Benzoylchlorid zugesetzt und eine Stunde mit Rückflusskühler erhitzt. Nach Abdampfen des Benzols bestand der Rückstand nur aus unverändertem Stickstoffäther vom Sm.-P. 147°. Auch durch noch verlängerte Erhitzung bei einem erneuten Versuche wurde das Resultat nicht verändert.

Es scheint demnach die Wirkungsgrenze des Benzoylchlorids auf den Stickstoffäther zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ Molekül des ersteren zu liegen.

Einwirkung von Acetylchlorid.

Es wurde 0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst unter Erhitzen und 10 Tropfen (= 0,15 gr = $^1/_1$ Molekül) Acetylchlorid der noch heissen Lösung zugesetzt. Es trat dabei weder beim Zufügen noch später eine Trübung oder Fällung ein. Das Gemisch wurde dann etwa 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es wurde nach dem Verjagen des Benzols, wobei sich der Geruch nach unverändertem Acetylchlorid deutlich bemerkbar machte, immer nur, ebenso wie beim Erhöhen der Menge des Acetylchlorids, das Umlagerungsprodukt des Stickstoffäthers gefunden. Eine Oelbildung wie beim Zimmtstickstoffäther trat nicht ein.

Es wurde nun der Versuch wiederholt mit einem halben Molekül Acetylchlorid, in dem 0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr Benzol gelöst und noch heiss mit 4 Tropfen (= 0,075 gr) Acetylchlorid versetzt wurde. Nachdem das Gemisch $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden erhitzt war, wurde eine Probe verdampft. Der Rückstand enthielt nur unveränderten Stickstoffäther. Nach weiterem Erhitzen in der Dauer einer Stunde zeigte sich jedoch der gesammte Aether umgelagert.

Es wurde nun unter gleichen Bedingungen die Menge

des Acetylchlorids auf $^1/_4$ Molekül heruntergesetzt, aber selbst nach dreistündigem Erhitzen war der Stickstoffäther noch unverändert geblieben.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 20 gr Benzol unter Erwärmen gelöst und noch heiss mit 2 gr Essigsäureanhydrid versetzt. Nachdem kürzeres Erhitzen keine Umlagerung herbeigeführt hatte, wurde der Versuch eine Stunde lang fortgesetzt. Aber auch nach dieser Zeit wurde nach dem Verjagen des Benzols, wobei sehr stark der Geruch nach Essigsäureanhydrid auftrat, nur der unveränderte Stickstoffäther wiedergewonnen.

Es ist dies um so bemerkenswerter für die geringe Reaktionsfähigkeit des Stickstoffäthers, als bei dem Zimmtstickstoffäther schon eine Umlagerung in der Kälte bewirkt wurde und beim Einwirken in der Wärme selbst eine Acetylgruppe in den Zimmtstickstoffäther eintrat.

Einwirkung von Benzoesäureanhydrid.

Es wurden 2 gr Stickstoffäther mit 4 gr Benzoesäureanhydrid gemischt und in einem Reagenszylinder mit eingesenktem Thermometer vermittelst eines Oelbades unter Beobachtung der Temperaturverhältnisse aussen und innen langsam erhitzt. Bei etwa 40° fand ein Zusammenfliessen statt, bis bei etwa 100—110° eine klare gelbe Flüssigkeit entstanden war. Bei 155° des Oelbades stieg die Temperatur des Gemisches auf 165°, bei 160° aussen wurden 175° innen beobachtet; bei 180° glichen sich die Temperaturen wieder aus. Die Flüssigkeit hatte inzwischen eine rotgelbe Farbe angenommen.

Das Gemisch wurde dann mit etwas Aether aufgenommen und mit Natriumkarbonat in wässeriger Lösung geschüttelt und mit der nötigen Menge Aether ausgezogen. Der mit geglühtem Natriumsulfat entwässerte Aether lieferte nach dem Verdampfen ein gelbes Oel, aus welchem weder

durch Behandeln mit Aether, worin das Oel löslich war, noch nach Zusatz von Petroläther ein fester Körper isoliert werden konnte.

Es wurde nun die Einwirkung unter Beobachtung molekularer Mengen untersucht. Es fanden ganz ähnliche Temperaturverhältnisse statt. Nach dem Behandeln der Schmelze mit Natriumkarbonatlösung und Aufnehmen mit Aether blieb wiederum ein hellgelbes Oel nach Verdunsten des Aethers zurück. Alle Versuche, daraus einen festen Körper zu isolieren, verliefen resultatlos.

Das Oel wurde nun mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung behandelt und in die mit Wasser verdünnte Lösung Kohlensäuregas eingeleitet. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher durch Zusammenschmelzen mit dem Umlagerungsprodukt sich als ebensolches erwies.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst wurden nach und nach mit 0,4 gr (= molekulare Menge) Phosphorpentachlorid versetzt und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Der nach dem Verjagen des Benzols bleibende Rückstand wurde mit Natriumkarbonatlösung behandelt und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten desselben blieb ein Rückstand, welcher nach Auswaschen mit Alkohol und Aether aus dem Umlagerungsprodukte bestand. Es wurde mit dem aus Benzoylchlorid erhaltenen Umlagerungsprodukte identifiziert durch Zusammenschmelzen.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass die wässerige Natriumkarbonatlösung von Einfluss auf den Verlauf der Reaktion gewesen, so wurde der Versuch ohne dieselbe wiederholt. Das Resultat blieb dasselbe. Nach dem Verdampfen des Benzols wurde ein verschmierter Rückstand erhalten, dem mit Aether reichliche Mengen des Umlagerungsproduktes entzogen werden konnten.

Die Umlagerungsversuche wurden nun mit geringeren Mengen von Phosphorpentachlorid fortgesetzt und es zeigte

sich dabei, dass bis auf $^1/_4$ Molekül heruntergegangen werden konnte bei einstündiger Erhitzung der Benzollösung. Dagegen war bei Verwendung von $^1/_{10}$ Molekül Phosphorpentachlorid selbst nach dreistündigem Erhitzen keine Umlagerung nachzuweisen.

Auch bei diesen Versuchen zeigte sich die viel grössere Widerstandsfähigkeit gegen Zerfall dieses Stickstoffäthers vor dem Zimmtstickstoffäther. Während bei Letzterem vom ganzen bis viertel Molekül Oel oder verschmierte Massen erhalten wurden, in denen ein fester Körper nicht nachzuweisen war, fand dagegen beim Nitrostickstoffäther Umlagerung statt. Umgekehrt konnte erst bei Verwendung von $^1/_{10}$ Molekül Phosphorpentachlorid beim Zimmtstickstoffäther Umlagerung nachgewiesen werden, während beim Nitrostickstoffäther keine Einwirkung mehr eintrat.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in 20 gr wasserfreiem Benzol gelöst und mit 1 gr Phosphoroxychlorid versetzt und eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Es entstand beim Zufügen eine stärkere Trübung, welche aber beim Erhitzen bis auf eine geringe Opalisierung wieder verschwand. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde, ohne dass es von Einfluss gewesen war, ob der Rückstand mit Natriumkarbonatlösung behandelt war oder nicht, das Umlagerungsprodukt erhalten.

Die Umlagerung scheint nur schwierig vor sich zu gehen, da ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch nach viertelstündigem Erhitzen noch den unveränderten Stickstoffäther zurückgeliefert hatte.

Um die Grenzen der Einwirkung festzustellen, wurden nun molekulare Mengen angewendet. Es gelang nach zweistündigem Erhitzen eine Umlagerung zu erzielen, während bei Anwendung von einem halben Molekül selbst nach dreistündigem Erhitzen keine Einwirkung eingetreten war.

Einwirkung von Salzsäure, Essigsäure, Essigsäure und Salzsäure, Beckmann's Mischung, Alkohol, Benzoesäure.

0,5 gr Stickstoffäther wurden in der fünffachen Menge Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst und im zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Ebenderselbe Versuch wurde auch mit Eisessig allein angestellt. In beiden Fällen war nach Abdampfen des Lösungsmittels der Aether unverändert geblieben.

Die Wiederholung des Versuches mit Beckmann's Mischung liefert als Rückstand ein Oel, aus welchem ein fester Körper nicht isoliert werden konnte. Mit Benzoesäure in mehr als molekularer Menge zusammen bis auf 200° erhitzt, wurde nach Beseitigung der Benzoesäure mit Natriumkarbonatlösung der unveränderte Stickstoffäther wieder erhalten.

Ebenso gab das Erhitzen des Stickstoffäthers mit Alkohol im geschlossenen Rohre im Dampfbade den unveränderten Körper zurück.

Salzsäuregas in die Benzollösung eingeleitet, lieferte das Chlorhydrat des Stickstoffäthers, welches bei 152/4° unter Zersetzungserscheinungen schmilzt. Es ist dasselbe identisch mit dem aus Metanitrobenzoylchlorid und Benzylamin synthetisch dargestellten Chlorhydrate. Mit Natriumkarbonatlösung wird der ursprüngliche Stickstoffäther wieder erhalten.

Die Analyse des Chlorhydrates hatte folgendes Ergebnis:

0,254 Substanz gaben 0,13 Chlorsilber = 0,0317 Chlor. = 12,48 %. Berechnet: 12,14 %.

Einwirkung von Benzoylchlorid bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit.

Es wurde 0,5 gr Stickstoffäther in 20 gr Benzol unter Erwärmen gelöst und nach einiger Abkühlung in molekularer Menge Benzoylchlorid zugefügt und die Mischung sofort in eine Schale ausgegossen.

Es entstand beim Zufügen keine Trübung, später bildete sich ein geringer Niederschlag, welcher aus einem Chlorhydrate vom Sm.-P. 97° bestand. Erhitzt im Schmelzröhrchen, verdichteten sich die Dämpfe an den kälteren Stellen wieder zu einer klaren grünen Flüssigkeit.

Analyse des Chlorhydrates:

0,2035 gr Substanz gaben 0,164 Chlorsilber = 0,0406 Chlor = 19,95 %.

Behandelt man das Chlorhydrat mit Natriumkarbonatlösung und zieht mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten desselben ein in der Wärme hellgelbes Oel, welches beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen, weissen Masse vom Sm.-P. 54° erstarrt. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Körpers erhält man wiederum das Chlorhydrat vom Sm.-P. 97°.

Der Körper konnte nur in sehr geringer Menge aus dem Stickstoffäther und nur in kleinen Portionen dargestellt werden, mehrere Versuche, aus einer grösseren Menge des Stickstoffäthers den Körper zu gewinnen, führten unter Beibehaltung derselben Bedingungen zunächst nicht zu dem Chlorhydrat vom Sm.-P. 97°, sondern zu dem schon vorher erwähnten vom Sm.-P. 152/4°. Es musste daher zunächst die Untersuchung des Körpers auf eine Molekulargewichtsbestimmung beschränkt bleiben.

Mol.-Gew.-Best. in Benzol (10 gr) nach d. Gefrier-Methode.

	△	g	Mol.-Gew.
I	0,11	0,0145	202
II	0,19	0,0785	206

Unter genau eingehaltenen Bedingungen sowohl in Bezug auf Konzentration der Lösung als auch in Bezug auf die Temperatur beim Zufügen des Benzoylchlorids wurden dennoch auch zuweilen bei der Darstellung des Chlorhydrates in geringen Mengen nicht dasjenige vom Sm.-P. 97° erhalten, sondern das vom Sm.-P. 152/4°, welches beim Behandeln mit Natriumkarbonat den unveränderten Stickstoffäther zurückgab. Es ist vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass dem mehr oder weniger grossem Gehalt an Feuchtigkeit in der

Luft und dem rascheren oder langsameren Einwirken desselben ein Einfluss im Reaktionsverlauf zuzuschreiben ist.

Das von dem Chlorhydrate vom Sm.-P. 97° gewonnene Filtrat gab weiterhin keinen Niederschlag mehr, es wurde eingedampft und der Rückstand war nach dem Umkrystallisieren reines Dibenzoylhydroxylamin vom Sm.-P. 96°. Identifiziert wurde es als solches durch Zusammenschmelzen mit dem genannten Körper, welcher bei den Versuchen mit dem Zimmtstickstoffäther erhalten wurde.

Zusammengeschmolzen mit dem ebenfalls bei 96° schmelzenden Metanitrobenzylbenzamid erniedrigte den Schmelzpunkt um fast 20 Grad.

Einwirkung von Acetylchlorid bei Luftfeuchtigkeit.

0,5 gr Stickstoffäther werden unter Erwärmen in 20 gr Benzol gelöst, bei mittlerer Temperatur mit der molekularen Menge Acetylchlorid versetzt und die Mischung sofort in einer Schale der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Es war weder beim Zufügen noch nach Verlauf von 24 Stunden eine Trübung oder Fällung eingetreten, auch nicht nach Zusatz von Petroläther. Es wurde nun die Lösung eingedampft. In dem Rückstande, welcher in einem gelben Oele bestand, trat bald eine Krystallisation ein, welche allmählich das ganze Oel fest machte. Sie bestand aus unverändertem Stickstoffäther. Es war demnach eine Einwirkung nicht eingetreten.

Zusammenfassung.

E. Beckmann ist es bei seiner Untersuchung über die Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims aufgefallen[1]), dass freie Säuren wie Essigsäure, Salzsäure den Stickstoffäther unverändert lassen, während Säureanhydride und Säurechloride eine Umlagerung in das Amid oder dessen Derivate bewirken. Ebenso ist an derselben Stelle bemerkt worden, dass die Säurechloride nur das Umlagerungsprodukt, Benzoesäureanhydrid die Benzoylverbindung desselben, Essigsäureanhydrid sowohl das Benzylbenzamid, als auch dessen Acetverbindung liefert.

Die angestellten Untersuchungen über das Stickstoffbenzylzimmtdoxim und das Stickstoffmetanitrobenzylbenzaldoxim weisen folgende Analogieerscheinungen auf:

Durch Salzsäure und Essigsäure wurde in beiden Fällen keine Umlagerung erzielt, Benzoylchlorid führte zu den Umlagerungsprodukten, ebenso Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid. Durch Essigsäureanhydrid wurde beim Zimmtstickstoffäther das Umlagerungsprodukt resp. die Acetylverbindung desselben erhalten; durch Benzoesäureanhydrid ebenfalls eine Benzoylverbindung. Andere Verhältnisse traten auf beim Nitrostickstoffäther, derselbe verhält sich gegen die beiden letztgenannten Agentien sehr widerstandsfähig, es konnte weder eine Benzoylverbindung noch eine Acetylverbindung, durch Essigsäureanhydrid auch keine Umlagerung erhalten werden.

Eigentümlich war das Auftreten von Dibenzoylbenzylhydroxylamin bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in der Kälte auf den Zimmtäther bei Feuchtigkeitsabschluss[2]), es wurde schon an der betreffenden Stelle bei der Untersuchung des Zimmtstickstoffäthers auf diese auffallende Erscheinung hingewiesen.

1) Ber. 26, 2280.
2) Ber. 26, 2283.

Ebenfalls auffallend war die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den Zimmtstickstoffäther. Während bei der Einwirkung in der Kälte bei kurzer Dauer das Umlagerungsprodukt entstand, wurde beim Erhitzen ebenso wie bei längerer Einwirkung die Acetylverbindung des Umlagerungsproduktes erhalten.

In der schon mehrfach genannten Abhandlung E. Beckmann's[1]) wurde darauf hingewiesen, dass schon geringe Mengen der Säurechloride hinreichten, um eine Umlagerung herbeizuführen. Es lag daher nahe, zu untersuchen, auf welches geringe Mass sich das Agens verringern liess.

Es trat dabei die bedeutend grössere Widerstandsfähigkeit des Nitrostickstoffäthers vor dem Zimmtstickstoffäther hervor. Da, wo beim Zimmtäther durch Einwirkung grösserer Mengen eine verschmierte ölige Masse auftrat, führten die im Verhältnis gleichen Mengen des Agens zur Umlagerung.

Folgende Aufstellung möge zur Erläuterung des Gesagten dienen:

Agens	Mol.	Zimmtstickstoffäther	Nitrostickstoffäther
Benzoylchlorid	1/1	U	U
	1/2	U	U
	1/4	U	Nitro-
	1/10	U	Nitro-
Phosphorpentachlorid	1/1	Oel	U
	1/2	„	U
	1/4	„	U
	1/10	U	Nitro-
Phosphoroxychlorid	1/1	Oel	U
	1/2	„	Nitro-
	1/4	U	„
	1/10	Zimmt-	„

Anm.: U = Umlagerungsprodukt, Nitro = unveränderter Nitrostickstoffäther, Zimmt = unveränderter Zimmtstickstoffäther.

1) Ber. 26, 2280.

Aus der Zusammenstellung kann man den Schluss folgern, dass bei den Umlagerungen vermutlich katalytische Erscheinungen resp. Wirkungen eintreten. Diese Annahme lässt es erklärlich erscheinen, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Zwischenprodukte zu erhalten, Verbindungen, in welchen in dem Stickstoffäther eine Substitution eingetreten ist.

Die katalytischen Erscheinungen hat man sich so vorzustellen, dass bei Einwirkung der Agens bei einigen Molekülen der Verbindung eine gewisse Menge Energie ausgelöst wird, welche es dann ermöglicht, dass nach und nach die ganze Masse des Körpers der Umlagerung anheimfällt.

Ueber die Art und Weise der ersten Einwirkung ist man einstweilen nur auf Vermutungen angewiesen.[1])

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Dr. E. Beckmann, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und rege Interesse, welches er mir während meiner Erlanger Studienzeit stets bewiesen hat. Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich Herrn Prof. Dr. E. Beckmann noch dadurch verpflichtet, dass er mich bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate unterstützt hat.

---

1) Ber. 26, 2281.

Lebenslauf.

Bernhard Goetze, geb. 20. April 1864 zu Braunschweig, Sohn des Rechnungsrates Fr. Goetze in Braunschweig.

Nach der Vorbildung auf der Bürgerschule in Braunschweig in den Jahren 1870 bis 1874 besuchte ich ebendaselbst das Gymnasium Martino-Catharinäum bis Oktober 1883, um dann die Apothekerlaufbahn einzuschlagen. Nach bestandenem ersten Examen und nachdem ich meiner Militärpflicht Genüge geleistet hatte, bezog ich Ostern 1890 zunächst als Zuhörer, dann von Oktober 1890 als Studierender die Herzogl. Technische Hochschule zu Braunschweig. Nach dreisemestrigem Studium bestand ich das pharmac. Staatsexamen und gehörte der Hochschule noch weiter bis Oktober 1892 als Studierender an. Darauf bezog ich die Universität Erlangen und arbeitete dort im Laboratorium für angew. Chemie bei Herrn Professor Dr. Beckmann zum Zwecke der Promovierung; die mündliche Promotionsprüfung bestand ich im Laufe des Winter-Semesters 1893/4.